

На правах рукописи

Киселев Евгений Александрович

**Фазовые равновесия, кристаллическая, дефектная структура и
электротранспортные свойства оксидов в системе La-Sr-Fe-Ni-O**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2009

Работа выполнена на кафедре физической химии ГОУ ВПО “Уральский государственный университет им. А.М. Горького”

Научный руководитель:

доктор химических наук,
профессор Черепанов В.А.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
старший научный сотрудник Бронин Д.И.

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник Леонидов И.А.

Ведущая организация:

ФГОУ ВПО “Московский
государственный университет
им. М.В. Ломоносова”

Защита состоится «25» июня 2009г. в 10.00 на заседании диссертационного совета Д 212.286.12 при ГОУ ВПО “Уральский государственный университет им. А.М. Горького” по адресу: 620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ГОУ ВПО “Уральский государственный университет им. А.М. Горького”.

Автореферат разослан

« » мая 2009 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

кандидат химических наук,

доцент

Неудачина Л.К.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Полифункциональные сложнооксидные материалы $ABO_{3\pm\delta}$ (А – РЗМ и/или ШЗМ, В – 3d-переходный металл) с перовскитной и перовскитоподобной структурами продолжают вызывать интерес исследователей благодаря их практическому применению в качестве электродных материалов твердооксидных топливных элементов, мембран для получения сверхчистого кислорода, переработки природных углеводородов и катализаторов окислительно-восстановительных реакций.

Широкое практическое использования данного класса материалов обусловлено смешанной электронной и кислородно-ионной проводимостью, тесно связанной с дефектной и кристаллической структурой оксида, которые в совокупности определяются внешними термодинамическими параметрами среды – температурой, парциальным давлением кислорода, а также природой катионов, занимающих А и В позиции в кристаллической решетке $ABO_{3\pm\delta}$.

Сведения о сложнооксидных системах на основе феррита лантана $LaFe_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$ и $La_{1-y}Sr_yFe_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$, перспективных для практического применения в качестве катодных материалов топливных элементов, ограничиваются некоторыми результатами измерения электрических свойств и катодными характеристиками на воздухе.

Практическое использования данных материалов также предполагает наличие данных об условиях получения, областях термодинамической устойчивости, кислородной нестехиометрии, кристаллической структуре и электротранспортных свойствах в зависимости от внешних условий.

Все выше сказанное обусловило актуальность настоящей работы, выполненной на кафедре физической химии Уральского госуниверситета, в рамках тематики грантов РФФИ: № 05-03-32477, РФФИ-Урал № 04-03-96136 и № 07-03-96079, ФЦНТП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники на 2002-2006 годы” (госконтракт № 02.444.11.7020), стипендии Президента Российской Федерации для обучения за рубежом в 2007/2008 учебном году.

Цели и задачи работы

Целью настоящей работы являлось изучение фазовой стабильности, кристаллической и дефектной структуры, кислородной нестехиометрии, электротранспортных свойств сложных оксидов со структурой перовскита в системе La-Sr-Fe-Ni-O.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. исследование фазовых равновесий в системах Sr-Fe-Ni-O, La-Sr-Fe-Ni-O и La-Fe-Ni-O на воздухе и в зависимости от парциального давления кислорода при 1100°C;
2. построение сечений диаграмм состояния систем Sr-Fe-Ni-O, La-Sr-Fe-Ni-O и La-Fe-Ni-O при 1100°C;

3. уточнение кристаллической структуры твердых растворов, образующихся в системах Sr-Fe-Ni-O, La-Fe-Ni-O и La-Sr-Fe-Ni-O;
4. измерения кислородной нестехиометрии, электропроводности, термо-эдс и кислородопроницаемости сложных оксидов $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ от температуры и парциального давления кислорода;
5. расчеты подвижностей предполагаемых электронных дефектов и основных параметров электронного транспорта исследуемых соединений.

Научная новизна

1. Впервые проведены систематические исследования фазовых равновесий в системе Sr-Fe-Ni-O при 1100°C на воздухе.
2. Впервые определены границы устойчивости перовскитных фаз $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ в квазибинарной системе $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ – “ $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ ” при пониженных парциальных давлениях кислорода и фаз $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ на воздухе в квазичетверной системе $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ – $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ –“ $\text{SrNiO}_{3-\delta}$ ”–“ $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ ” при температуре 1100°C. Построены сечения соответствующих диаграмм состояния.
3. Впервые получены зависимости кислородной нестехиометрии от температуры на воздухе в сложнооксидных системах $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{LaFe}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_{3-\delta}$ и от парциального давления кислорода для состава $\text{LaFe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$.
4. Впервые получены зависимости общей электропроводности и коэффициентов термо-эдс от температуры и парциального давления для оксидов $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{LaFe}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{LaFe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$.
5. Впервые экспериментально определена кислородопроницаемость для сложных оксидов $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ и оценена кислородно-ионная составляющая проводимости.
6. Впервые выполнен количественный анализ дефектной структуры для сложного оксида $\text{LaFe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$, определены константы равновесия реакций дефектообразования и термодинамические характеристики процессов разупорядочения.
7. Впервые рассчитаны подвижности предполагаемых электронных дефектов и энергетические параметры электронного транспорта для составов $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{LaFe}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_{3-\delta}$ на воздухе и для оксида $\text{LaFe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ от величины кислородной нестехиометрии.

Практическая ценность

Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ – “ $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ ” и изобарно-изотермические разрезы диаграмм состояния систем Sr-Fe-Ni-O, $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ – “ $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ ”, $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ – $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ –“ $\text{SrNiO}_{3-\delta}$ ”–“ $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ ”, а также равновесные $p(\text{O}_2)$ - T - x -диаграммы исследованных сложных оксидов (где x - свойство материала) являются справочным материалом.

Используемый в работе физико-химический подход для установления связи

между внешними условиями, составом и свойствами исследованных оксидных материалов носят фундаментальный материаловедческий характер, а полученные результаты исследования могут быть использованы для выбора оптимальных условий получения оксидных материалов с заданными свойствами и оценки их возможного применения в электрохимических устройствах.

На защиту выносятся:

1. Фазовые равновесия в системах Sr-Fe-Ni-O, La-Sr-Fe-Ni-O на воздухе и системе La-Fe-Ni-O в интервале давлений кислорода 10^{-12} -0.21 атм. при 1100°C;
2. Области существования и параметры кристаллической структуры твердых растворов, образующихся в исследуемых системах;
3. Температурные и барические зависимости кислородной нестехиометрии, общей электропроводности, коэффициентов термо-эдс и кислородопроницаемости для оксидов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{LaFe}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$;
4. Рассчитанные по модельным представлениям основные параметры электронного транспорта для сложных оксидов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{LaFe}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 5 статей и 13 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на: 10th European Conference on Solid State Chemistry, Sheffield, U.K. 2005; International conference on Perovskite – properties and potential applications, Dubendorf, Switzerland 2005; XV-XVII Российских молодежных научных конференциях «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург 2005-2007; пятом и шестом семинарах СО РАН – УРО РАН Термодинамика и материаловедение, Екатеринбург 2006 и 2007; XIX Совещании по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния, Обнинск 2006; XIV Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов, Екатеринбург 2007; XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. Suzdal 2007; 11th European Conference on Solid State Chemistry. Caen, Normandy, France, 2007; Всероссийской конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы», Екатеринбург 2008.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Материал изложен на 142 страницах, работа содержит 25 таблиц, 56 рисунков, список литературы – 114 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы, сформулированы основные цели работы, обсуждается практическое и научное значение работы, даётся краткая характеристика изучаемых объектов.

В первой главе приводится анализ литературных данных по известным фазовым равновесиям, кристаллической и дефектной структуре, кислородной нестехиометрии и электротранспортным свойствам оксидных соединений из систем (La,Sr)-(Fe,Ni)-O. Конкретизированы поставленные перед настоящей работой задачи исследования.

Во второй главе представлены характеристики исходных материалов, методы синтеза сложных оксидов, условия отжига и спекания образцов, инструментальные методы исследования физико-химических свойств оксидов.

Синтез образцов осуществляли по стандартной керамической, цитратно-нитратной и глицин-нитратной технологиям. Чистота исходных реактивов $\geq 99\%$. Отжиг образцов осуществляли при 1100°C как на воздухе, так и при пониженных парциальных давлениях кислорода $p(\text{O}_2) \leq 10^{-12}$ атм.

Рентгенографические исследования проводили при комнатной температуре на дифрактометрах Дрон-4-07, Дрон-УМ1, Rigaku D/Max-B с использованием $\text{Cu-K}\alpha$ -излучения и на дифрактометре Дрон-6, где применялось $\text{Co-K}\alpha$ -излучения. Уточнение параметров структуры исследуемых образцов проводили в программной среде "Fullprof 2006".

Термогравиметрические измерения были выполнены на приборе Setaram SetSys 16/18 и в оригинальной установке, позволяющей фиксировать изменения массы образца в зависимости от парциального давления кислорода и температуры. Восстановление образцов проводили при температуре 1150°C в атмосфере чистого водорода или 10%-ной смеси водорода в азоте.

Термическое расширение образцов определяли на воздухе в температурном интервале $25\text{--}1100^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева и охлаждения $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ на dilatометре Linseis L75V/1250.

Общую удельную электропроводность измеряли на спеченных образцах четырехконтактным методом на постоянном токе в зависимости от температуры и парциального давления кислорода в интервалах $25\text{--}1100^\circ\text{C}$ и $10^{-6} \leq p(\text{O}_2)$, атм. ≤ 0.21 .

Коэффициенты термо-эдс – определяли в интервалах $700\text{--}1050^\circ\text{C}$ и $10^{-6} \leq p(\text{O}_2)$, атм. ≤ 0.21 при градиенте температур на образцах $10\text{--}20^\circ\text{C}$ относительно горячего конца и корректировали на значения термо-эдс приемных платиновых электродов.

Кислородопроницаемость исследуемых газоплотных образцов измеряли в интервале температур $700\text{--}950^\circ\text{C}$ с помощью электрохимической ячейки, выполненной из твердого электролита ($0.85\text{ZrO}_2 + 0.15\text{Y}_2\text{O}_3$), снабженной электрохимическим насосом и датчиком $p(\text{O}_2)$, в стационарных условиях потока кислорода. Парциальное давление внутри измерительной ячейки варьировалось в интервале $10^{-3}\text{--}0.1$ атм.

В третьей главе содержатся основные результаты исследований фазовых равновесий и кристаллической структуры сложных оксидов в системах Sr-Fe-Ni-O, La-Fe-Ni-O и La-Sr-Fe-Ni-O при 1100°C .

Система Sr-Fe-Ni-O

Методом РФА образцов, отожженных на воздухе при 1100°C и закаленных на комнатную температуру, установлено существование двух рядов твердых растворов $\text{SrFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < x \leq 0.075$) и $\text{Sr}_3(\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y)_2\text{O}_{7-\delta}$ ($0 < y \leq 0.15$).

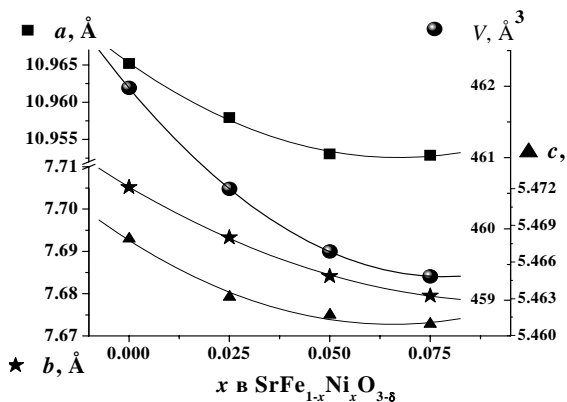
Твердые растворы $\text{SrFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < x \leq 0.075$) имели орторомбическую элементарную ячейку (пр. гр. *Cmmm*). Другие составы ($0.1 \leq x \leq 0.4$) были

идентифицированы как трехфазные смеси, которые помимо твердого раствора граничного состава $\text{SrFe}_{0.925}\text{Ni}_{0.075}\text{O}_{3-\delta}$ содержали в качестве примесей тетрагональную фазу $\text{Sr}_3(\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15})_2\text{O}_{7-\delta}$ и твердый раствор $\text{Ni}_{0.925}\text{Fe}_{0.075}\text{O}$ с кубической структурой типа NaCl. Уточненные методом полнопрофильного анализа Ритвелда координаты атомов для твердых растворов $\text{SrFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < x \leq 0.075$) представлены в табл. 1, а зависимости параметров элементарной ячейки – на рис. 1. Замещение железа на никель приводит к монотонному убыванию параметров элементарной ячейки, что может быть объяснено уменьшением среднего ионного радиуса металла в подрешетке железа – $r(\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}) = 0.585/0.645 \text{ \AA}$ и $r(\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}) = 0.48/0.56 \text{ \AA}$ [1].

Таблица 1.

Структурные параметры для твердых растворов $\text{SrFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < x \leq 0.075$), пр. гр. *Cmmm*: Sr1–(0.5, 0, 0.5), Sr2–(0, 0, 0.5), Sr3–(X, 0, 0), Fe1/Ni1–(0.5, Y, 0), Fe2/Ni2–(0.25, 0.25, 0.5), O1–(0.5, 0, 0), O2–(X, 0, 0.5), O3–(X, Y, Z)

X	0.000	0.025	0.050	0.075
X(Sr3)	0.256(1)	0.2561(5)	0.2568(6)	0.2579(6)
Y(Fe1/Ni1)	0.249(1)	0.247(1)	0.247(2)	0.246(2)
X(O2)	0.266(2)	0.263(3)	0.267(3)	0.273(3)
X(O3)	0.379(3)	0.376(3)	0.382(3)	0.363(3)
Y(O3)	0.269(2)	0.279(1)	0.281(2)	0.263(2)
Z(O3)	0.247(7)	0.239(4)	0.254(5)	0.231(5)
R_p , %	13.6	13.3	14.8	12.1
R_{wp} , %	20.1	20.0	18.1	16.5
R_{exp} , %	13.67	14.76	14.87	12.64



Твердые растворы $\text{Sr}_3(\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y)_2\text{O}_{7-\delta}$ ($0 < y < 0.15$) имеют тетрагональную элементарную ячейку (пр. гр. *I4/mmm*). Параметры элементарных ячеек и их объем для сложных оксидов $\text{Sr}_3(\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y)_2\text{O}_{7-\delta}$, как и в случае твердых растворов $\text{SrFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < x \leq 0.075$), монотонно убывают с увеличением содержания никеля, что также может быть связано с размерным фактором (табл. 2).

Рис. 1. Концентрационная зависимость параметров и объема элементарных ячеек для твердых растворов $\text{SrFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < x \leq 0.075$).

Составы $\text{Sr}_3(\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y)_2\text{O}_{7-\delta}$ с $y = 0.2, 0.3$ и 0.5 содержали в равновесии 3 фазы: крайний член ряда $\text{Sr}_3(\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y)_2\text{O}_{7-\delta}$ с $y \approx 0.15$, оксид стронция и твердый раствор на основе оксида никеля $\text{Ni}_{0.925}\text{Fe}_{0.075}\text{O}$.

Таблица 2.

Структурные параметры для твердых растворов $\text{Sr}_3(\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y)_2\text{O}_{7-6}$ ($0 < y \leq 0.15$), пр. гр. $I4/mmm$: Sr1–(0, 0, 0.5), Sr2–(0, 0, Z), Fe1/Ni1–(0, 0, Z), O1–(0, 0.5, Z), O2–(0, 0, Z), O3–(0, 0, 0).

Y	0.00	0.05	0.15
$a=b, \text{\AA}$	3.8676(2)	3.8624(2)	3.8517(2)
$c, \text{\AA}$	20.168(1)	20.109(1)	20.058(1)
$V, \text{\AA}^3$	301.68(3)	299.99(3)	297.58(3)
$Z(\text{Sr}2)$	0.3171(1)	0.3170(1)	0.3176(2)
$Z(\text{Fe1/Ni1})$	0.0979(2)	0.0985(3)	0.0985(3)
$Z(\text{O1})$	0.0916(4)	0.0901(6)	0.0895(7)
$Z(\text{O2})$	0.1950(7)	0.189(1)	0.190(1)
$R_p, \%$	11.7	12.9	13.3
$R_{wp}, \%$	14.9	17.9	18.3
$R_{exp}, \%$	9.38	11.25	11.09

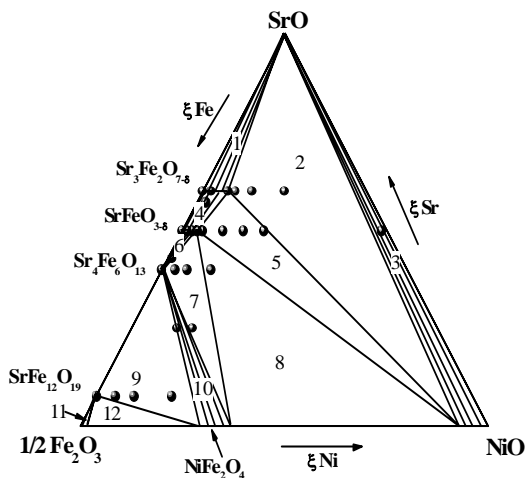


Рис. 2. Изобарно-изотермический разрез фазовой диаграммы системы Sr-Fe-Ni-O при 1100°C и $p(\text{O}_2)=0.21$ атм.

На основе выполненных исследований построено изобарно-изотермическое сечение фазовой диаграммы Sr-Fe-Ni-O (см. рис. 2).

Система La-Fe-Ni-O

Фазовые равновесия в данной системе исследовали для перовскитного ряда твердых растворов с общей формулой $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-6}$ при 1100°C и области

По данным РФА образцов $\text{Sr}_4(\text{Fe}_{1-z}\text{Ni}_z)_6\text{O}_{13}$ и $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-z}\text{Ni}_z)_{12}\text{O}_{19}$ с $z=0, 0.05, 0.1, 0.2$ однофазными были получены составы с $z = 0$. Гексаферрит стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ был проиндцирован в рамках гексагональной элементарной ячейки (пр. гр. $P6_3/mmc$) с параметрами $a=b= 5.8759(1) \text{\AA}$, $c= 23.052(2) \text{\AA}$. Феррит стронция $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ имел орторомбическую структуру ($Iba2$) с параметрами элементарной ячейки $a= 11.155(1) \text{\AA}$, $b= 18.963(2) \text{\AA}$ $c= 5.5528(7) \text{\AA}$.

парциальных давлений $10^{-12} < p(\text{O}_2)$, атм. ≤ 0.21 методом гомогенизирующих отжигов образцов при фиксированных парциальных давлениях с последующей закалкой на комнатную температуру. Образцы с общей формулой $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$) были приготовлены по глицин-нитратной технологии при 1100°C на воздухе.

РФА подтвердил однофазность образцов $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ для составов $x=0.1-0.4$ с орторомбической (*O*) симметрией, (пр. гр. *Pbnm*) и $x = 0.6 - 0.7$ с ромбоэдрической (*R*) симметрией (пр. гр. *R-3c*), отожженных на воздухе. Образец $\text{LaFe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ содержал обе перовскитные фазы.

Результаты РФА ряда образцов, отожженных и закаленных при различных парциальных давлениях кислорода, представлены на диаграмме состояния квазибинарной системы $\text{LaFeO}_{3-\delta} - \text{LaNiO}_{3-\delta}$ в виде точек (рис. 3). Расшифровки многофазных областей диаграммы состояния приведены в табл. 3.

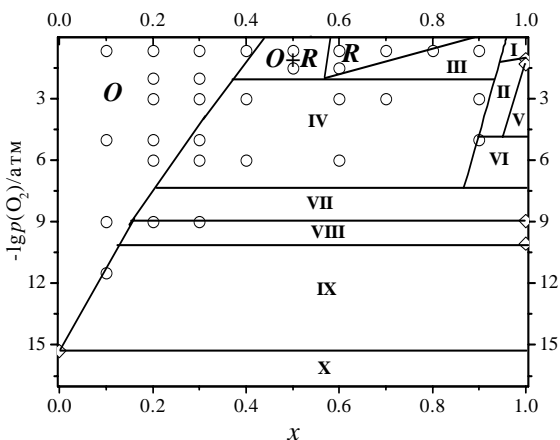


Рис. 3. Изотермический разрез фазовой диаграммы квазибинарной системы $\text{LaFeO}_{3-\delta} - \text{LaNiO}_{3-\delta}$ при 1100°C и $10^{-12} < p(\text{O}_2)$, атм. ≤ 0.21 .

Таблица 3.

Расшифровка фазовых полей диаграммы состояния квазибинарной системы $\text{LaFeO}_{3-\delta} - \text{LaNiO}_{3-\delta}$ при 1100°C и $10^{-12} < p(\text{O}_2)$, атм. ≤ 0.21

№ фазового поля	Фазовый состав
I	$\text{La}_4(\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y)_3\text{O}_{10-\delta}, (\text{Ni}, \text{Fe})\text{O}$
II	$\text{La}_4(\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y)_3\text{O}_{10-\delta}, \text{La}_3(\text{Ni}_{1-z}\text{Fe}_z)_2\text{O}_{7-\delta}, (\text{Ni}, \text{Fe})\text{O}$
III	$R\text{-LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}, \text{La}_4(\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y)_3\text{O}_{10-\delta}, \text{NiO}$
IV	$O\text{-LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}, \text{La}_4(\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y)_3\text{O}_{10-\delta}, (\text{Ni}, \text{Fe})\text{O}$
V	$\text{La}_3(\text{Ni}_{1-z}\text{Fe}_z)_2\text{O}_{7-\delta}, \text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}, (\text{Ni}, \text{Fe})\text{O}$
VI	$\text{La}_4(\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y)_3\text{O}_{10-\delta}, \text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}, (\text{Ni}, \text{Fe})\text{O}$
VII	$O\text{-LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}, \text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}, (\text{Ni}, \text{Fe})\text{O}$
VIII	$O\text{-LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}, \text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}, (\text{Ni}, \text{Fe})$
IX	$O\text{-LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}, \text{La}_2\text{O}_3, (\text{Ni}, \text{Fe})$
X	$\text{La}_2\text{O}_3, (\text{Ni}, \text{Fe})$

Зависимости уточненных параметров и объема элементарных ячеек от $\lg p(\text{O}_2)$ для однофазных образцов $O\text{-LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ с $x=0.1, 0.2$ и 0.3 отожженных при 1100°C и закаленных на комнатную температуру, изображены на рис. 4

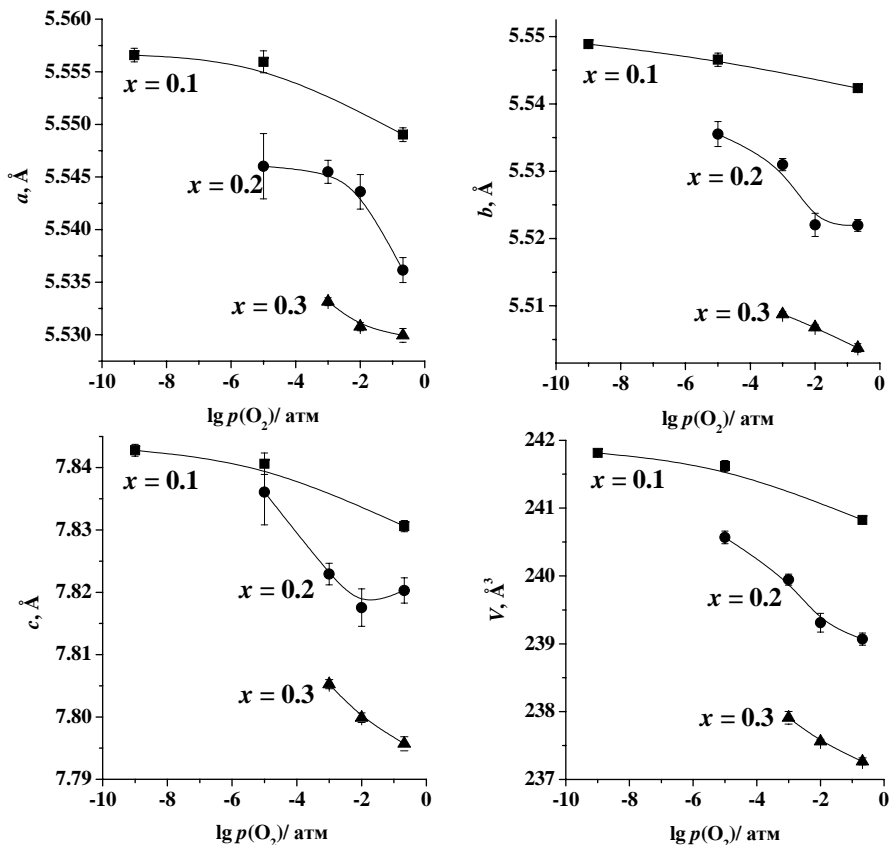


Рис. 4. Зависимости параметров (a , b , c) и объема (V) элементарной ячейки для твердых растворов $O\text{-LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$, отожженных при различных $p(\text{O}_2)$.

Параметры элементарных ячеек возрастают с $p(\text{O}_2)$, что может быть связано с возрастанием кислородной нестехиометрии δ в $O\text{-LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ и, следовательно, с уменьшением средней степени окисления переходных металлов. Часть ионов никеля и железа переходят в менее окисленные состояния в восстановительных атмосферах, т.е. $\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$, $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, и, как следствие, средний эффективный ионный радиус возрастает: $r(\text{Ni}^{3+}) = 0.56 \text{ \AA}$, $r(\text{Ni}^{2+}) = 0.69 \text{ \AA}$, $r(\text{Fe}^{4+}) = 0.585 \text{ \AA}$, $r(\text{Fe}^{3+}) = 0.645 \text{ \AA}$, $r(\text{Fe}^{2+}) = 0.78 \text{ \AA}$ [1]. Концентрационные изменения параметров элементарных ячеек и объема при фиксированных $p(\text{O}_2)$ также связаны с размерным фактором.

Система La-Sr-Fe-Ni-O

Исследования фазовых равновесий в системе La-Sr-Fe-Ni-O ограничивались установлением области существования сложных оксидов $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ на

воздухе при 1100°C. Согласно РФА порошкообразных образцов $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$, отожженных при 1100°C и закаленных на комнатную температуру, получено только три однофазных состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ с орторомбически искаженной структурой перовскита (пр. гр. *Pbnm*). Параметры кристаллической структуры для однофазных составов, уточненные методом полнопрофильного анализа Ритвелда представлены в табл. 4.

Таблица 4.

Параметры кристаллической структуры для орторомбических сложных оксидов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (пр. гр. *Pbnm*): La/Sr – (X, Y, 0.25); Fe/Ni – (0.5, 0, 0), O1 – (X, Y, 0.25); O2 – (X, Y, 0.25)

параметр		$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$
<i>a</i> , Å		5.5447(4)	5.5372(3)	5.5411(4)
<i>b</i> , Å		5.5223(4)	5.5046(3)	5.5051(4)
<i>c</i> , Å		7.8152(7)	7.7941(5)	7.7938(7)
<i>V</i> , Å ³		239.30(4)	237.56(3)	237.73(3)
La/Sr	X	-0.0038(8)	-0.0040(6)	-0.0035(8)
	Y	0.0216(3)	0.0179(3)	0.0136(4)
O1	X	0.449(5)	0.442(4)	0.450(5)
	Y	-0.008(3)	-0.015(3)	-0.014(4)
O2	X	-0.272(4)	-0.272(3)	-0.269(5)
	Y	0.269(4)	0.272(4)	0.275(4)
	Z	0.043(2)	0.036(2)	0.037(2)
<i>R_{exp}</i> %		11.0	9.16	12.2
<i>R_p</i> %		8.4	6.63	8.5
<i>R_{wp}</i> %		14.2	11.2	14.1

Составы с суммарным содержанием никеля и стронция (*x* + *y*) в $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ больше 0.3 помимо основной орторомбической фазы перовскита содержали примеси: тетрагональную фазу $(\text{La,Sr})_2(\text{Fe,Ni})\text{O}_4$, кубическую $(\text{Ni,Fe})\text{O}$ и ромбоэдрически искаженную фазу перовскита (пр. гр. *R-3c*). Образцы номинальных составов $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ (*x* = 0.6, 0.7; *y* = 0.1, 0.2) содержали в качестве основных перовскитные фазы с идеальной кубической (пр. гр. *Pm3m*) и ромбоэдрической (*R-3c*) структурами соответственно, а в качестве примесных – $(\text{La,Sr})_2(\text{Fe,Ni})\text{O}_4$ и $(\text{Ni,Fe})\text{O}$. На основе выполненных исследований был построен фрагмент изобарно-изотермического сечения фазовой диаграммы состояния системы $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ – $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ – “ $\text{SrNiO}_{3-\delta}$ ” – “ $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ ”.

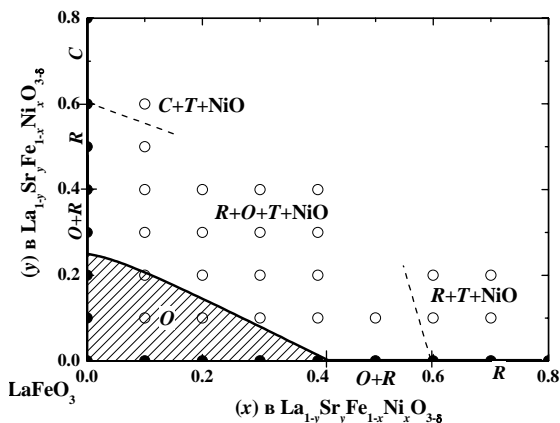


Рис. 5. Фрагмент изобарно-изотермического ($t = 1100^\circ\text{C}$, $p(\text{O}_2) = 0.21$ атм.) разреза диаграммы состояния системы $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ - $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ - $\text{SrNiO}_{3-\delta}$ - " $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ ": O -орторомбическая (пр. гр. $Pbnm$), R -ромбоэдрическая (пр. гр. $R-3c$), C -кубическая (пр. гр. $Pm3m$) структуры перовскита; T -тетрагональная фаза $(\text{La,Sr})_2(\text{Fe,Ni})\text{O}_4$ (пр. гр. $I4/mmm$).

В четвертой главе представлены характеристики керамических образцов и результаты исследований кислородной нестехиометрии, кислородопроницаемости и электрических свойств сложных оксидов из системы La-Sr-Fe-Ni-O .

Характеристика исследуемых образцов включала температуру спекания, уточненные параметры элементарных ячеек, плотности образцов относительно рентгенографической и линейные коэффициенты термического расширения. Все эти параметры сведены в табл. 5.

Таблица 5.
Характеристики спеченных образцов $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$.

Состав	параметры элементарной ячейки	$t_{\text{спек.}}, ^\circ\text{C}$	относ. плотность, %	Средние ЛКТР	
				$t, ^\circ\text{C}$	$\text{КТР} \times 10^6, \text{K}^{-1}$
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ (пр. гр. $Pbnm$)	$a=5.5520 \text{ \AA}$ $b=5.5230 \text{ \AA}$ $c=7.8129 \text{ \AA}$	1370	97	100-400	10.49 ± 0.01
				480-890	12.45 ± 0.01
				880-1030	14.18 ± 0.01
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ (пр. гр. $Pbnm$)	$a=5.5487 \text{ \AA}$ $b=5.5107 \text{ \AA}$ $c=7.7835 \text{ \AA}$	1370	95	100-210	9.63 ± 0.01
				310-880	12.74 ± 0.01
				880-1100	15.34 ± 0.01
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ (пр. гр. $Pbnm$)	$a=5.5455 \text{ \AA}$ $b=5.5082 \text{ \AA}$ $c=7.7965 \text{ \AA}$	1370	99	170-430	11.99 ± 0.01
				430-880	13.38 ± 0.01
				880-1100	18.00 ± 0.02
$\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ (пр. гр. $Pbnm$)	$a=5.5334 \text{ \AA}$ $b=5.5089 \text{ \AA}$ $c=7.8082 \text{ \AA}$	1400	95	25-400	11.17 ± 0.02
				500-1000	13.01 ± 0.01
				1000-1300	17.01 ± 0.01
$\text{LaFe}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_3$ (пр. гр. $R-3c$)	$a=5.5061 \text{ \AA}$ $b=5.5061 \text{ \AA}$ $c=13.2589 \text{ \AA}$	1300	75	25-500	12.05 ± 0.01
				500-950	13.75 ± 0.01
				950-1100	16.8 ± 0.01

Дилатометрические измерения выявили наличие структурного фазового перехода $O \rightarrow R$ при 450°C , 415°C , 240°C и 110°C в ряду оксидов $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$.

Кислородная нестехиометрия исследована как функция температуры $\delta = f(T)$ на воздухе в интервале 700-1100°C для составов $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1, y=0.2; x=0.1, y=0.1; x=0.2, y=0.1$ и $x=0.6, y=0$), и как функция давления кислорода в виде изотермических зависимостей $\delta = f[\lg p(\text{O}_2)]$ в интервале 1000-1100°C для сложного оксида $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (рис. 6).

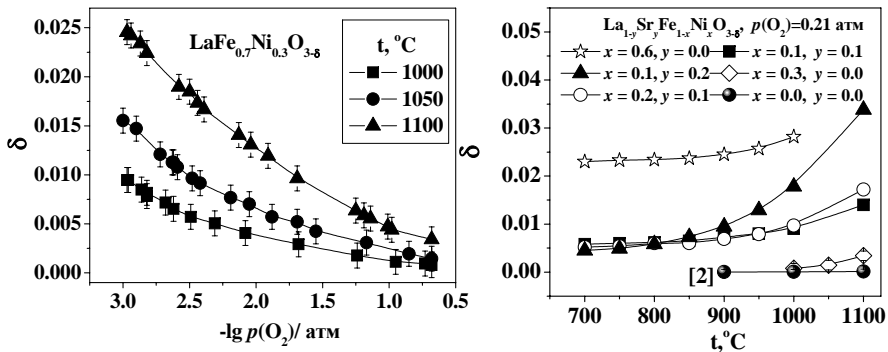
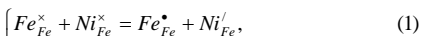


Рис. 6. Экспериментальные зависимости кислородной нестехиометрии от температуры и $p(\text{O}_2)$ для оксидов $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$, [2] – литературные данные для $\text{LaFeO}_{3-\delta}$.

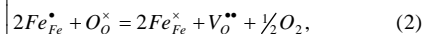
Замещение лантана на стронций, а железа на никель в кристаллической решетке феррита лантана приводит к увеличению дефицита в кислородной подрешетке.

Анализ дефектной структуры по моделям образования точечных дефектов был проведен для $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$. Принимая во внимание малые значения кислородной нестехиометрии, и активационный характер изменения электропроводности (будет представлен ниже), дефектная структура сложного оксида $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ может быть описана с помощью моделей невзаимодействующих точечных дефектов с учетом локализации электронных дефектов на атомах 3d-переходных металлов:

Модель 1:



$$K_{ex} = \frac{[\text{Fe}_{\text{Fe}}^\bullet][\text{Ni}_{\text{Fe}}^{\prime}]}{[\text{Fe}_{\text{Fe}}^x][\text{Ni}_{\text{Fe}}^x]},$$



$$K_1 = \frac{\delta}{(3-\delta)} \frac{[\text{Fe}_{\text{Fe}}^\bullet]^2}{[\text{Fe}_{\text{Fe}}^x]^2} p(\text{O}_2)^{1/2}$$

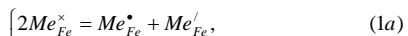
$$\text{нуль} = V_{\text{La}}^{\text{III}} + V_{\text{Fe}}^{\text{III}} + 3V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}, \quad (3)$$

$$K_S = [V_{\text{La}}^{\text{III}}][V_{\text{Fe}}^{\text{III}}]\delta^3, [V_{\text{La}}^{\text{III}}] = [V_{\text{Fe}}^{\text{III}}],$$

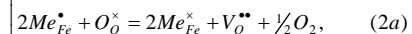
$$[\text{Ni}_{\text{Fe}}^{\prime}] + [\text{Ni}_{\text{Fe}}^x] = 0.3, [\text{Fe}_{\text{Fe}}^\bullet] + [\text{Fe}_{\text{Fe}}^x] = 0.7,$$

$$2\delta + [\text{Fe}_{\text{Fe}}^\bullet] = [\text{Ni}_{\text{Fe}}^{\prime}] + 3[V_{\text{La}}^{\text{III}}] + 3[V_{\text{Fe}}^{\text{III}}].$$

Модель 2:



$$K_d = \frac{[\text{Me}_{\text{Fe}}^\bullet][\text{Me}_{\text{Fe}}^{\prime}]}{[\text{Me}_{\text{Fe}}^x]^2},$$



$$K_2 = \frac{\delta}{(3-\delta)} \frac{[\text{Me}_{\text{Fe}}^\bullet]^2}{[\text{Me}_{\text{Fe}}^x]^2} p(\text{O}_2)^{1/2},$$

$$\text{нуль} = V_{\text{La}}^{\text{III}} + V_{\text{Fe}}^{\text{III}} + 3V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}, \quad (3a)$$

$$K_S = [V_{\text{La}}^{\text{III}}][V_{\text{Fe}}^{\text{III}}]\delta^3, [V_{\text{La}}^{\text{III}}] = [V_{\text{Fe}}^{\text{III}}],$$

$$[\text{Me}_{\text{Fe}}^\bullet] + [\text{Me}_{\text{Fe}}^x] + [\text{Me}_{\text{Fe}}^{\prime}] = 1$$

$$2\delta + [\text{Me}_{\text{Fe}}^\bullet] = [\text{Me}_{\text{Fe}}^{\prime}] + 3[V_{\text{La}}^{\text{III}}] + 3[V_{\text{Fe}}^{\text{III}}]$$

Результаты сходимости теоретических моделей с массивом экспериментальных данных изображены на рис. 7. Сплошная линия соответствует обоим представленным моделям. Пунктирной линией представлена аппроксимация модели 1 и модели 2, которая не учитывает электронное разупорядочение (реакции 1 и 1a) на атомах 3d-переходных металлов. В результате теоретической обработки результатов

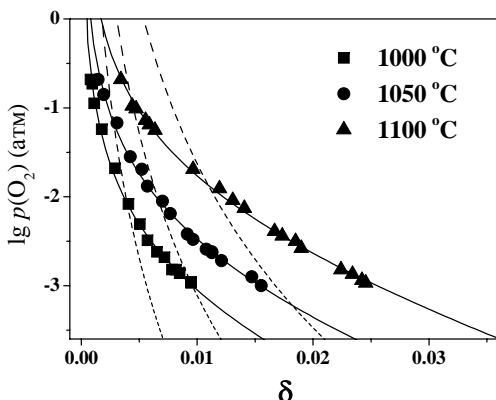


Рис. 7. Результаты обработки экспериментальных зависимостей $\lg[p(\text{O}_2)]=f(\delta)$ для оксида $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ по модельным представлениям.

эксперимента по предложенным моделям были уточнены значения констант равновесия для соответствующих реакций дефектообразования (табл. 6). Следует отметить, что в процессе фитинга константы равновесия для собственного атомного разупорядочения по Шоттки (K_s) в обеих моделях уточнились до нулевых значений и поэтому в дальнейших расчетах их не учитывали.

Таблица 6.

Значения констант равновесия реакций образования дефектов и коэффициенты их температурных зависимостей $\lg K_i = A_i - \frac{\Delta H_i \cdot 10^3}{R \cdot (t + 273) \cdot \ln 10}$ по модели 1 и модели 2

($S(K_i)$ -стандартное отклонение величины K_i)

<i>Модель 1</i> ($\chi^2=0.00221$, $R^2=0.99662$)				
$t, ^\circ\text{C}$	K_{ex}	$S(K_{ex})$	K_I	$S(K_I)$
1000	0.046	0.02	0.0083	0.004
1050	0.052	0.02	0.0143	0.005
1100	0.058	0.01	0.0293	0.006
A_i	-0.032	0.003	5.90	0.7
ΔH_i , кДж/моль	31.71	0.07	195	17
<i>Модель 2</i> ($\chi^2=0.00228$, $R^2=0.99652$)				
$t, ^\circ\text{C}$	K_d	$S(K_d)$	K_2	$S(K_2)$
1000	0.00526	0.002	0.0261	0.009
1050	0.00552	0.001	0.048	0.01
1100	0.00557	0.0008	0.107	0.02
A_i	-2.03	0.1	7.38	0.7
ΔH_i , кДж/моль	5.9	2	220	20

Кислородно-ионный транспорт оценивали по данным кислородопроницаемости газоплотных образцов следующих составов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, в стационарных условиях. На рис. 8 представлены типичные зависимости плотности потока кислорода через оксидные мембраны $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ толщиной 1 мм при 900°C. Рассчитанные энергии активации плотности кислородного потока составляют 206 кДж/моль, 221 кДж/моль и 235 кДж/моль для ряда составов $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$.

La_{0,9}Sr_{0,1}Fe_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-δ} и La_{0,9}Sr_{0,1}Fe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-δ}. Увеличение содержания стронция на

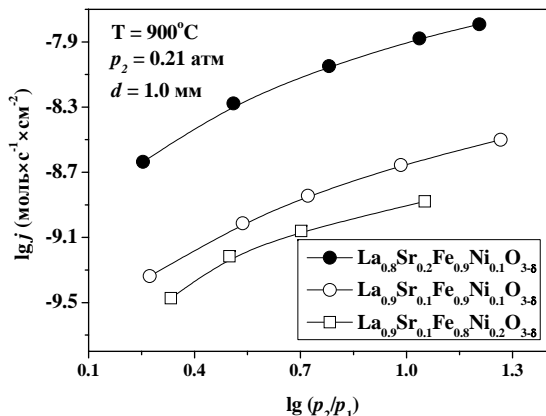


Рис. 8. Плотности потока кислорода в оксидных мембранах La_{0,9}Sr_{0,1}Fe_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-δ}, La_{0,9}Sr_{0,1}Fe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-δ} и La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-δ} от градиента парциального давления кислорода при 900°C.

Ni²⁺, или их ассоциацией с кислородными вакансиями.

На основе анализа данных плотности кислородного потока через оксидные мембраны La_{0,9}Sr_{0,1}Fe_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-δ} толщиной 0.6 мм и 1 мм с помощью величины удельной кислородопроницаемости $J(O_2)$, установлена существенная роль кислородного обмена на границе твердое-газ. Кислородно-ионная составляющая проводимости для всех оксидов не превышает 0.01% от общей электропроводности.

Общая удельная электропроводность и коэффициенты термо-эдс однофазных сложных оксидов LaFe_{0,7}Ni_{0,3}O_{3-δ}, LaFe_{0,4}Ni_{0,6}O_{3-δ}, La_{0,9}Sr_{0,1}Fe_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-δ}, La_{0,9}Sr_{0,1}Fe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-δ} и La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-δ} была измерена как функцию температуры и парциального давления кислорода. На рис. 9 представлены полученные экспериментальные зависимости для феррита La_{0,9}Sr_{0,1}Fe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-δ}, характер которых сохраняется для остальных оксидов LaFe_{0,7}Ni_{0,3}O_{3-δ}, La_{0,9}Sr_{0,1}Fe_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-δ}, и La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-δ}, имеющих орторомбическую структуру феррита лантана LaFeO_{3-δ}, а на рис. 10 – аналогичные данные для LaFe_{0,4}Ni_{0,6}O_{3-δ} с ромбоэдрической структурой перовскита никелата лантана LaNiO_{3-δ}. Из рис. 9 видно, что во всем интервале исследуемых параметров коэффициенты термо-эдс (α) принимают положительные значения и возрастают с понижением парциального давления кислорода, а проводимость падает с понижением парциального давления кислорода, что свидетельствует о преобладании p-типа электронной проводимости.

В случае никельзамещенного феррита лантана LaFe_{0,4}Ni_{0,6}O_{3-δ} коэффициенты термо-эдс отрицательные и лежат в интервале значений от -20 мкВ/К до -5 мкВ/К, причем практически не зависят от парциального давления кислорода, что может свидетельствовать о доминировании электронных дефектов.

В рамках поляронного механизма температурные зависимости для электропроводности и коэффициентов термо-эдс выражаются следующими уравнениями:

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_\sigma}{RT}\right) \quad (4)$$

и

$$\alpha_\pm = \pm \frac{k}{e} \left(\frac{E_\alpha}{RT} + B \right), \quad (5)$$

где А и В – некоторые константы не зависящие от температуры, E_σ и E_α – энергии активации проводимости и термо-эдс соответственно.

При прыжковом механизме проводимости энергии активации электропроводности и термо-эдс отличаются на величину энергии прыжка полярона $W = E_\sigma - E_\alpha$. При равенстве энергий активаций ($W = 0$) электронный транспорт осуществляется по механизму полярона большого радиуса.

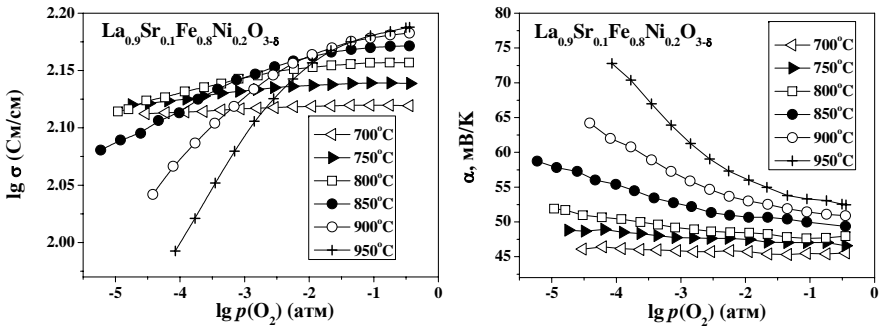


Рис. 9. Экспериментальные зависимости общей удельной электропроводности (σ) и коэффициентов Зеебека (α) для сложного оксида $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3.5}$.

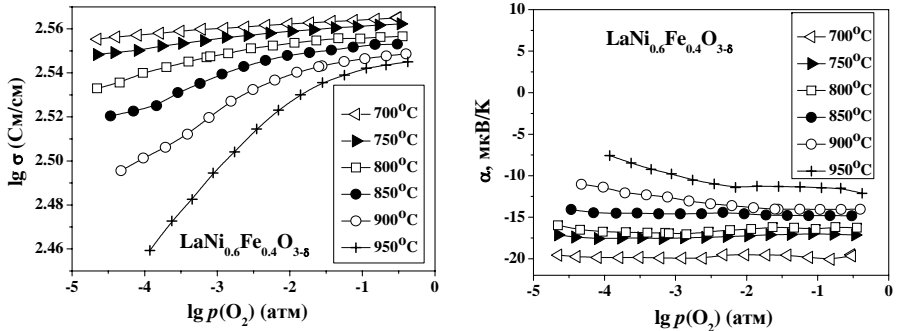


Рис. 10. Экспериментальные зависимости общей удельной электропроводности (σ) и коэффициентов Зеебека (α) для сложного оксида $\text{LaFe}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_{3.5}$.

Согласно уравнениям (4) и (5) была проведена оценка энергий активации проводимости, коэффициентов термо-эдс и энергии движения полярона для составов

LaFe_{0,4}Ni_{0,6}O_{3-δ}, La_{0,9}Sr_{0,1}Fe_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-δ}, La_{0,9}Sr_{0,1}Fe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-δ}, La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-δ} в интервале температур 700°C - 950°C и для оксида LaFe_{0,7}Ni_{0,3}O_{3-δ} при 950°C - 1050°C на воздухе (табл. 5).

Таблица 5.

Энергетические параметры электронного транспорта на воздухе для сложных оксидов La_{1-y}Sr_yFe_{1-x}Ni_xO_{3-δ}

Формула оксида	Интервал температур, °C	E_{σ}	E_a	W
		кДж/моль		
La _{0,9} Sr _{0,1} Fe _{0,9} Ni _{0,1} O _{3-δ}	700-950	14.6	-1.0	15.6
La _{0,9} Sr _{0,1} Fe _{0,8} Ni _{0,2} O _{3-δ}		15.4	-3.3	18.7
La _{0,8} Sr _{0,2} Fe _{0,9} Ni _{0,1} O _{3-δ}		8.2	-3.2	11.4
LaFe _{0,4} Ni _{0,6} O _{3-δ}		7.0	-3.4	10.4
LaFe _{0,7} Ni _{0,3} O _{3-δ}	950-1050	14.2	-18.1	32.3

Положительные энергии активации проводимости (E_{σ}) и энергии движения поляронов (W) свидетельствует в пользу того, что электропроводность во всех исследуемых соединениях осуществляется по прыжковому механизму в рамках модели поляронов малого радиуса. Уменьшение энергии прыжка можно трактовать как ослабление локализации носителей на 3d-металлах в ряду LaFe_{0,7}Ni_{0,3}O_{3-δ}, La_{0,9}Sr_{0,1}Fe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-δ}, La_{0,9}Sr_{0,1}Fe_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-δ}, La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-δ}, LaFe_{0,4}Ni_{0,6}O_{3-δ}.

Совместный анализ данных по кислородной нестехиометрии и электрическими свойствами всех исследуемых составов позволил оценить подвижности электронных дырок (μ_h) на воздухе для составов LaFe_{0,4}Ni_{0,6}O_{3-δ}, La_{0,9}Sr_{0,1}Fe_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-δ}, La_{0,9}Sr_{0,1}Fe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-δ}, La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-δ}, используя следующее выражение:

$$\sigma \approx e \frac{z p}{V} \mu_h, \quad (6)$$

где e – абсолютный заряд электрона; p – концентрация электронных дырок, приходящихся на одну формульную единицу оксида; z – количество формульных единиц в элементарной ячейке оксида; V – объем элементарной ячейки.

Концентрацию электронных дырок (p) для оксидов La_{0,9}Sr_{0,1}Fe_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-δ}, La_{0,9}Sr_{0,1}Fe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-δ}, La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-δ} и LaFe_{0,4}Ni_{0,6}O_{3-δ} рассчитывали из соответствующих условий электронейтральности:

$$y = p + 2\delta \quad (7)$$

и

$$x = p + 2\delta, \quad (8)$$

которые соответствуют упрощенным моделям дефектообразования:



и



где y – количество стронция в оксидах $La_{0.9}Sr_{0.1}Fe_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$, $La_{0.9}Sr_{0.1}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-\delta}$, $La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$, $x=0.6$ – количество никеля в $LaFe_{0.4}Ni_{0.6}O_{3-\delta}$, $p = [Fe_{Fe}^{\bullet}]$ для $La_{0.9}Sr_{0.1}Fe_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$, $La_{0.9}Sr_{0.1}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-\delta}$, $La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$ и $p = [Ni_{Fe}^{\times}]$ для $LaFe_{0.4}Ni_{0.6}O_{3-\delta}$.

Температурные зависимости подвижности электронных дырок в $LaFe_{0.4}Ni_{0.6}O_{3-\delta}$, $La_{0.9}Sr_{0.1}Fe_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$, $La_{0.9}Sr_{0.1}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-\delta}$, $La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$ по данным электропроводности и кислородной нестехиометрии на воздухе, рассчитанные по уравнению (6) представлены на рис. 11. Для исследуемых орторомбических твердых растворов $La_{1-y}Sr_yFe_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$ наблюдается активационный характер изменения подвижностей, что также подтверждает механизм проводимости по моделям полярона малого радиуса и хорошо согласуется с рассмотренными ранее энергетическими характеристиками проводимости и термо-эдс. Увеличение содержания обоих акцепторных примесей в $La_{1-y}Sr_yFe_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$ приводит к уменьшению значений для энергии активации подвижностей, что также свидетельствует в пользу частичной делокализации электронных носителей заряда.

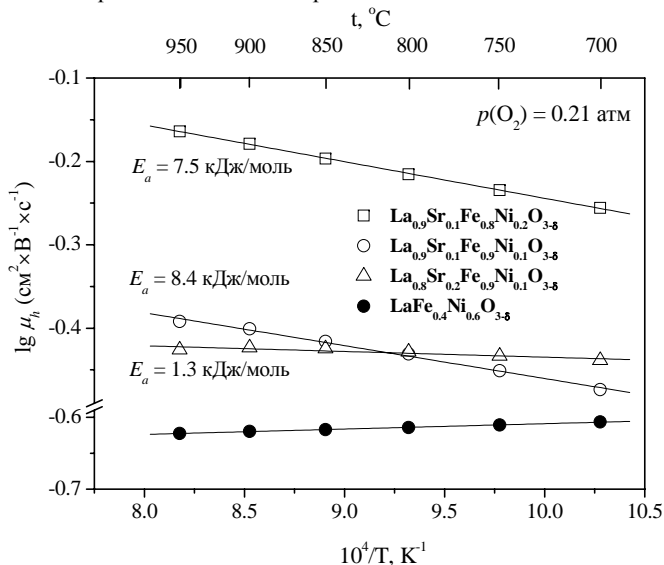


Рис. 11. Температурные зависимости подвижностей электронных дырок на воздухе для оксидов $La_{0.9}Sr_{0.1}Fe_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$, $La_{0.9}Sr_{0.1}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-\delta}$, $La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$ и $LaFe_{0.4}Ni_{0.6}O_{3-\delta}$.

Комплексный анализ данных кислородной нестехиометрии, электропроводности и термо-эдс как функций парциального давления кислорода $p(O_2)$ и температуры T в соответствии с предложенными моделями образования точечных дефектов был выполнен для никельзамещенного феррита лантана $LaFe_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-\delta}$.

Так как по данным кислородопроницаемости мембран $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$, кислородно-ионная проводимость составляет 0.01% от общей электропроводности, значит, наблюдаемые электрические свойства определяются главным образом электронными дефектами.

Тогда, общая удельная электропроводность и коэффициенты термо-эдс могут быть описаны следующими соотношениями:

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_h = \frac{ze}{V} \mu_e (n + Lp), \quad (11)$$

и

$$\alpha = \frac{\sigma_e \alpha_e + \sigma_h \alpha_h}{\sigma} = \frac{n \alpha_e + Lp \alpha_h}{n + Lp}, \quad (12)$$

где σ_e , σ_h и α_e , α_h – парциальные электропроводности и коэффициенты термо-эдс электронов и электронных дырок соответственно; $z = 4$ – количество формульных единиц орторомбической элементарной ячейки $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$; V – объём элементарной ячейки; n и p – доля электронов и электронных дырок, приходящиеся на одну формульную единицу оксида $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$; $L = \mu_h / \mu_e$ – отношение подвижности электронных дырок μ_h к подвижности электронов μ_e .

Парциальные вклады коэффициентов Зеебека могут быть рассчитаны с использованием формулы Хейкса с учетом спинового вырождения:

$$\alpha_h = \frac{k}{e} \ln \left(\frac{1}{\beta_h} \frac{N_h}{p} \right) \quad (10)$$

и

$$\alpha_e = -\frac{k}{e} \ln \left(\beta_e \frac{N_e}{n} \right). \quad (11)$$

Здесь N_h и N_e – число свободных позиций в кристаллической решетке $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$, на которых может локализоваться электронная дырка или электрон; $\beta_h = (2S_3 + 1) / (2S_4 + 1)$ и $\beta_e = (2S_2 + 1) / (2S_3 + 1)$ – множители, учитывающие спиновое вырождения валентных электронов для ионов $3d$ -металлов, где S_4 , S_3 и S_2 – суммарные спины валентных электронов для $3d$ -переходных металлов в степенях окисления +4, +3 и +2 соответственно.

В модели 1 концентрация дырок p равняется $[Fe_{Fe}^{\bullet}]$, а концентрация электронов $n = [Ni_{Fe}']$. Следовательно, $N_h = 0.7 - [Fe_{Fe}^{\bullet}] = [Fe_{Fe}^{\times}]$, а $N_e = 0.3 - [Ni_{Fe}'] = [Ni_{Fe}^{\times}]$. Факторы спинового вырождения равны $\beta_h = 6/5$ и $\beta_e = 3/2$.

Согласно модели 2 концентрации электронных дырок и электронов равны $[Me_{Fe}^{\bullet}]$ и $[Me_{Fe}']$ соответственно, а $N_h = N_e = [Me_{Fe}^{\times}]$. Факторы спинового вырождения в данном случае брали для ионов железа, а именно $\beta_h = 6/5$ и $\beta_e = 5/6$.

Концентрацию дефектов рассчитывали из констант равновесия соответствующих реакций дефектообразования, условий электронейтральности и материального баланса на основании предложенных моделей.

Таким образом, нахождение значений подвижностей электронных дырок μ_h и электронов μ_e сводилось к решению системы из двух уравнений (8) и (9) при данной температуре и значений кислородной нестехиометрии. В результате решения данной

системы были получены искомые величины:

$$\mu_e = \frac{\sigma V(\alpha_h - \alpha)}{ze n(\alpha_h - \alpha_e)} \quad (12)$$

и

$$\mu_h = \frac{\sigma V(\alpha - \alpha_e)}{ze p(\alpha_h - \alpha_e)} \quad (13)$$

Результаты расчетов подвижностей электронов и электронных дырок по модели 1 и модели 2 представлены на рис. 12 и рис. 13 соответственно. Из представленных зависимостей видно, что подвижности электронных дырок возрастают с температурой в рамках обеих моделей, что соответствует ранее предложенному полярному механизму. Рассчитанные энергии активации подвижностей электронных дырок незначительно уменьшаются с возрастанием кислородной нестехиометрии и составляют 6.27 кДж/моль и 12.71 кДж/моль для модели 1 и модели 2 соответственно.

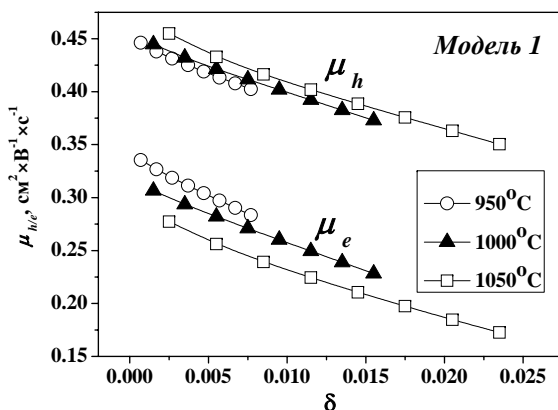


Рис. 12. Зависимость подвижностей электронов и электронных дырок от кислородной нестехиометрии δ для сложного оксида $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ по модели 1.

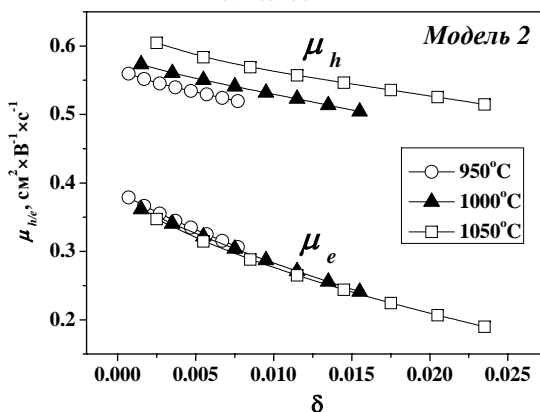


Рис. 13. Зависимость подвижностей электронов и электронных дырок от кислородной нестехиометрии δ для сложного оксида $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ по модели 2.

Подвижности электронов либо не зависят от температуры (*модель 2*), либо возрастают с уменьшением температуры (*модель 1*). Оба случая могут быть интерпретированы с точки зрения квазисвободного поведению электронов, предполагающий безактивационный механизм переноса электронов по типу полярона большого радиуса.

Выводы

1. Проведены систематические исследования фазовых равновесий в системе Sr-Fe-Ni-O при 1100°C на воздухе, обнаружено существование твердых растворов $\text{SrFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < x \leq 0.075$) и $\text{Sr}_3(\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y)_2\text{O}_{7-\delta}$ ($0 < y \leq 0.15$) уточнены параметры их кристаллической структуры.

2. Установлены границы устойчивости перовскитных фаз $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ в квазибинарной системе $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ – “ $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ ” при пониженных парциальных давлениях кислорода и квазичетверной системе $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ – $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ –“ $\text{SrNiO}_{3-\delta}$ ”–“ $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ ” соответственно при температуре 1100°C. Показано, что введение стронция в $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ уменьшает термодинамическую стабильность фаз $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$.

3. Построены изотермический разрез фазовой диаграммы системы $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ – “ $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ ”, изобарно-изотермические разрезы фазовой диаграммы системы Sr-Fe-Ni-O и фрагмент фазовой диаграммы $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ – $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ –“ $\text{SrNiO}_{3-\delta}$ ”–“ $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ ” при 1100°C на воздухе.

4. Получены зависимости кислородной нестехиометрии от температуры в интервале 700-950°C на воздухе в сложнокислородных системах $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{LaFe}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ и от парциального давления кислорода до $10^{-3.5}$ атм. для состава $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ в интервале 1000-1100°C. Все исследуемые соединения являются дефицитными по кислороду во всем интервале исследуемых параметров.

5. Впервые получены зависимости общей электропроводности и коэффициентов термо-эдс от температуры и парциального давления для оксидов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{LaFe}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$.

6. Впервые экспериментально определена кислородопроницаемость для сложных оксидов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. На примере сложного оксида $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ показана существенная роль обмена кислородом на границе твердое-газ в процессе суммарного переноса кислорода через мембрану. Кислородно-ионная составляющая проводимости для всех оксидов не превышает 0.01% от общей электропроводности.

7. Выполнен количественный анализ дефектной структуры для сложного оксида $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$, определены константы равновесия реакций дефектообразования и термодинамические характеристики процессов разупорядочения.

8. Впервые рассчитаны подвижности предполагаемых электронных дефектов и энергетические параметры электронного транспорта для составов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{LaFe}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ на

воздухе и для оксида $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ от величины кислородной нестехиометрии.

Цитируемая литература:

1. Shannon R.D., Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. // Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diff., Theor. Gen. Crystallogr. 1976. V. 32, N. 5. P. 751–767.
2. Mizusaki J., Yoshihiro M., Yamauchi Sh., Fueki K. Nonstoichiometry and defect structure of the perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$. // J. Solid State Chem. 1985. V. 58. P. 257–266.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. Киселев Е.А., Проскурнина Н.В., Воронин В.И., Черепанов В.А. Фазовые равновесия и кристаллическая структура фаз в системе La-Fe-Ni-O при 1370 К на воздухе. // Неорган. материалы. 2007. Т.43. № 2. С. 209–217.
2. Tsipis E.V., Kiselev E.A., Kolotygin V.A., Waerenborgh J.C., Cherepanov V.A., Kharton V.V. Mixed conductivity, Mössbauer spectra and thermal expansion of $(\text{La,Sr})(\text{Fe,Ni})\text{O}_{3-\delta}$ perovskites. // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 2170–2180.
3. Киселев Е.А., Проскурнина Н.В., Черепанов В.А. Кислородная нестехиометрия, дефектная структура и термодинамические характеристики разупорядочения никель- и железозамещенных кобальтитах лантана. // ЖФХ. 2007. Т. 81. № 12. С. 2174–2180.
4. Cherepanov V., Aksenova T., Kiselev E. Gavrilova L. Oxygen nonstoichiometry and defect structure of perovskite-type oxides in the La-Sr-Co-(Fe, Ni)-O systems. // Solid State Sci. 2008. V. 10. P. 438–443
5. Киселев Е.А., Проскурнина Н.В., Воронин В.И., Черепанов В.А. Фазовые равновесия и кристаллическая структура твердых растворов в системе Sr-Fe-Ni-O при 1100°C на воздухе. // Неорган. материалы. 2009. Т.45. № 3. С. 313–319.

Другие публикации:

6. Киселев Е.А., Проскурнина Н.В., Черепанов В.А. Синтез и кристаллическая структура сложных оксидов $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$. // В сб. Материалы международной научной конференции «Молодежь и химия». Красноярск. 2004. С. 254–256.
7. Киселев Е.А., Проскурнина Н.В., Черепанов В.А. Фазовые равновесия в системе La-Fe-Ni-O при 1100°C. // XV Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Тез. докл. Екатеринбург. УрГУ. 19–25 апреля 2005. С. 244–245.
8. Киселев Е.А., Проскурнина Н.В., Черепанов В.А. Синтез и кристаллическая структура фаз в системе La – Fe – Ni – O при 1100°C на воздухе. // XV международная конференция по химической термодинамике в России. 27 июня - 2 июля 2005. Тез. докл. Т. 2 Москва. С. 244.
9. Киселев Е.А., Проскурнина Н.В., Черепанов В.А.. Фазовые равновесия и кристаллическая структура сложных оксидов в системе La-Fe-Ni-O. // Пятый семинар СО РАН – УрО РАН. Термодинамика и материаловедение. Тез. докл. 26–28 сентября 2005. Новосибирск. С.34.
10. Cherepanov V.A., Gavrilova L.Ya., Aksenova T.V., Proskurnina N.V., Kiselev E.A., Ananyev M.V., Voronin V.I. Phase equilibria and crystal structure of complex oxides

in the La-Sr-Fe-Co(Ni)-O system. // The 10th European Conference on Solid State Chemistry. August 29 – September 1 2005. Sheffield, United Kingdom, P. 111.

11. Киселев Е.А., Расковалов А.А., Черепанов В.А. Термодинамическая стабильность и кристаллическая структура твердых растворов $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ // XVI Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Тез. докл. Екатеринбург. УрГУ. 25-28 апреля 2006 г. С. 192

12. Проскурнина Н.В., Казанцев В.А., Киселев В.А., Черепанов В.А., Бергер И.Ф., Воронин В.И. Фазовые переходы в никельзамещенных ферритах лантана-стронция $(\text{La},\text{Sr})(\text{Fe},\text{Ni})\text{O}_3$. // XIX Совещания по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния «РНИКС-2006». Тез. докл. Обнинск. 2006. С. 67.

13. Киселев Е.А., Расковалов А.А., Черепанов В.А. Влияние парциального давления кислорода на термодинамическую стабильность фаз $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$. // Шестой семинар СО РАН – УрО РАН Термодинамика и материаловедение. Тез. докл. 17-19 октября 2006. Екатеринбург. С. 79.

14. Киселев Е.А., Расковалов А.А., Черепанов В.А. Кислородная нестехиометрия и электрические свойства сложного оксида $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ // XVII Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Тез. докл. Екатеринбург. УрГУ. 17-20 апреля 2007. С. 9-10.

15. Черепанов В.А., Аксенова Т.В., Киселев Е.А., Гаврилова Л.Я. Дефектная структура сложных оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}(\text{Fe}, \text{Ni})_y\text{O}_{3-\delta}$. // Материалы Всероссийских научных чтений с международным участием, посвященных 75-летию со дня рождения члена-корреспондента АН СССР М.В.Мохосоева. 25-29 июня 2007 г. Улан-Удэ. С. 133-134.

16. Kiselev E.A., Raskovalov A.A., Cherepanov V.A. Oxygen nonstoichiometry and defect structure of the $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ complex oxide. // XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2007). Abstracts. V. 2. Suzdal. July 1-6 2007. P. 4S-476.

17. Cherepanov V.A., Aksenova T.V., Kiselev E.A., Gavrilova L.Ya. Oxygen nonstoichiometry and defect structure of perovskite-type oxides in the La - Sr - Co - (Fe, Ni)- O Systems. // The 11th European Conference on Solid State Chemistry. Abstract Book. Caen. Normandy, France. 11-13 September 2007. P. 41.

18. Киселев Е.А., Проскурнина Н.В., Воронин В.И. Фазовые равновесия и кристаллическая структура фаз в системе Sr-Fe-Ni-O. // XIV Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. Тез. докл. Екатеринбург. 10–14 сентября 2007. Т. 2. С.68.

19. Черепанов В.А., Гаврилова Л.Я., Воронин В.И., Проскурнина Н.В., Аксенова Т.В., Киселев Е.А., Демина А.Н. Термодинамическое моделирование дефектной структуры сложных оксидов на основе РЗЭ и 3d-переходных металлов с перовскитоподобной структурой. // Региональный конкурс РФФИ «Урал». Свердловская область. Рез. научн. работ, полученные за 2004 г. Аннотационные отчеты. Екатеринбург. 2005. С. 372-375.

Подписано в печать _____ Формат 60×84 1/16
Бумага типографская. Гарнитура Times New Roman Усл. печ. л. 1.5
Тираж 100 экз. Заказ № _____ Печать офсетная.

Отпечатано в ИПЦ «Издательство УрГУ»
620000, г. Екатеринбург, ул. Тургенева, 4